

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268828

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 11-074349

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1999

(72)Inventor : YOSHITAKE MASARU  
TERASONO SHINJI  
ENDO EIJI

## (54) SOLID HIGHPOLYMER TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell giving a stable output for a long period of time using an electrode excellent in the water repellency and anti-corrosiveness.

SOLUTION: This solid highpolymer type fuel cell has an electrolyte consisting of an ion exchange resin and a gas diffusion electrode including an electrode catalyst of such a structure that platinum or its alloy is carried by a carbon carrier whose mean lattice plane spacing d002 of [002] plane is 0.337-0.348 nm, size Lc(002) of crystallite is 3-18 nm, and specific surface area is 70-800 m<sup>2</sup>/g. The carbon carrier is preferably formed by subjecting carbon black or activated carbon to a heat treatment at 1800-2500° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-268828

(P2000-268828A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	B 5 H 0 1 8
	4/92		5 H 0 2 6
	8/10	8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74349

(22) 出願日 平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 寺園 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】撥水性、耐食性に優れた電極を使用し、長期にわたって安定した出力が得られる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】〔002〕面の平均格子面間隔 $d_{002}$ が $0.337 \sim 0.348 \text{ nm}$ 、結晶子の大きさ $L_c(002)$ が $3 \sim 18 \text{ nm}$ 、かつ比表面積が $70 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボン担体に、白金又は白金合金が担持された電極触媒を含むガス拡散電極と、イオン交換樹脂からなる電解質とを有する固体高分子型燃料電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [002] 面の平均格子面間隔  $d_{002}$  が  $0.337 \sim 0.348 \text{ nm}$ 、結晶子の大きさ  $L_c$  ( $002$ ) が  $3 \sim 18 \text{ nm}$ 、かつ比表面積が  $70 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  のカーボン担体に白金又は白金合金が担持された電極触媒を含むガス拡散電極と、イオン交換樹脂からなる電解質とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記カーボン担体は、カーボンブラック又は活性炭が  $1800 \sim 2500^\circ\text{C}$  にて加熱処理されてなる請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 前記白金又は白金合金は、前記カーボン担体に対して  $10 \sim 50$  重量%担持されている請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 前記白金合金は、白金以外の白金族の金属、金、銀、クロム、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属と白金との合金である請求項1、2又は3に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 前記イオン交換樹脂は、スルホン酸基を含むパーフルオロカーボン重合体からなる請求項1、2、3又は4に記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、原料となるガスの反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する電池であり、水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への影響がほとんどない。なかでも電解質として固体高分子を使用する固体高分子型燃料電池は、常温でも作動でき高出力密度が得られるため、近年のエネルギー、地球環境問題への社会的要請の高まりとともに、電気自動車用電源、定置型電源等として大きな期待が寄せられている。

【0003】 固体高分子型燃料電池では、通常、固体高分子電解質としてプロトン伝導性のイオン交換膜が使用され、特にスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜が基本特性に優れている。固体高分子型燃料電池では、イオン交換膜の両面にガス拡散性の電極層を配置し、燃料である水素と酸化剤となる酸素又は空気をそれぞれアノード及びカソードに供給することにより発電を行う。

【0004】 固体高分子型燃料電池の電極層には、通常、白金又は白金合金触媒が比表面積の大きい導電性のカーボンブラック等に担持されたものを使用する。また、ガス拡散性の電極層における反応は、電解質、触媒、及びガス（水素又は酸素）が同時に存在する三相界面でのみ進行する。特に、固体高分子型燃料電池の場合

にはイオン交換樹脂で触媒を被覆し、三相界面を拡大させる方法により性能を向上させることができる。

【0005】 固体高分子型燃料電池のカソードでは、プロトンと酸化剤となる酸素の還元反応により水が生成する。したがって、低作動温度、高電流密度及び高ガス利用率の運転条件では、水が生成するカソードにおいて水蒸気の凝縮による電極細孔内の閉塞（フラッディング）現象が起こりやすい。フラッディングが起こると、上記三相界面における反応サイトが減少するため十分に反応が起こらなくなり、燃料電池の長期にわたる安定な特性の確保が困難となる。低温で高出力密度が期待される固体高分子型燃料電池においてフラッディングを抑制するためには、電極の撥水性を確保することが必要である。

【0006】 電極層の撥水性を確保するためには、含フッ素化合物を含有させると有効であり、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等の溶媒不溶性の含フッ素化合物を電極層を含有させる方法が報告されている。しかし、これらの含フッ素化合物は粒子径が大きいので、電極細孔の内部にまで撥水性を付与することは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、初期特性に優れるとともに電極層の反応サイトでのフラッディングが抑制され、長期にわたって安定した出力が得られる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、[002] 面の平均格子面間隔  $d_{002}$  が  $0.337 \sim 0.348 \text{ nm}$ 、結晶子の大きさ  $L_c$  ( $002$ ) が  $3 \sim 18 \text{ nm}$ 、かつ比表面積が  $70 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  のカーボン担体に白金又は白金合金が担持された電極触媒を含むガス拡散電極と、イオン交換樹脂からなる電解質とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0009】 本発明におけるカーボン担体の [002] 面の平均格子面間隔  $d_{002}$  は、カーボン担体の黒鉛構造に基づく六角網面の面間隔であり、六角網面の垂直方向である  $c$  軸方向の格子定数  $C_0$  の  $1/2$  層間距離の平均値である。また結晶子の大きさ  $L_c$  ( $002$ ) は  $c$  軸方向の六角網面の積層厚さである。いずれも X 線回折パターンから算出される値である。

【0010】 [002] 面の平均格子面間隔  $d_{002}$  と結晶子の大きさ  $L_c$  ( $002$ ) は、カーボン材料の黒鉛化度の目安となる。完全な黒鉛結晶では、 $d_{002}$  は  $0.3345 \text{ nm}$  であり、 $d_{002}$  がこの値に近いカーボン材料ほど黒鉛化度が高い。本発明におけるカーボン担体は、 $d_{002}$  が  $0.337 \sim 0.348 \text{ nm}$  である。 $d_{002}$  が  $0.337 \text{ nm}$  未満であると、カーボン担体の黒鉛化度が高

すぎ、比表面積が減少するため担持する白金又は白金合金の分散性が低下し、電極活性が低下する。また、0.348 nm超であると、黒鉛化度が低すぎて十分な撥水性と耐食性が得られない。d<sub>002</sub>は特に0.342～0.346 nmであることが好ましい。

【0011】また、本発明におけるカーボン担体は、Lc(002)が3～18 nmである。3 nm未満であると黒鉛化度が低くて十分な撥水性が得られず、18 nm超であると黒鉛化度が高すぎて担持する白金又は白金合金の分散性が低下する。Lc(002)は特に3.5～8 nmであることが好ましい。

【0012】本発明におけるカーボン担体は、カーボンブラック又は活性炭を1800～2500℃、特に2000～2200℃にて加熱処理してなることが好ましい。加熱処理によりカーボン材料は黒鉛化度が高まって電極触媒として撥水性を確保できるようになり、固体高分子型燃料電池は出力特性に優れ、かつ長期にわたって安定した出力が得られる。しかし、加熱処理温度が1800℃より低いとカーボン担体の黒鉛化度が低すぎ、2500℃より高いとカーボン担体の黒鉛化度が高すぎるのでいずれも好ましくない。

【0013】上記のカーボンブラック又は活性炭としては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、種々の炭素原子を含む材料を炭化処理した後、賦活処理した活性炭等が使用できる。

【0014】また、本発明におけるカーボン担体の比表面積は、70～800 m<sup>2</sup>/g、特に100～600 m<sup>2</sup>/gが好ましい。この範囲であれば、白金又は白金合金は分散性よく担持され、凝集が抑制されるため、電極反応の活性に優れた電極触媒が得られる。

【0015】本発明においてカーボン担体に担持される触媒金属は白金又は白金合金であり、白金は固体高分子型燃料電池におけるアノードでの水素酸化反応及びカソードでの酸素還元反応に対して高活性である。また、白金合金を使用すると電極触媒としての安定性や活性をさらに付与させることもできる。白金合金としては、白金以外の白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、金、銀、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属元素と白金との合金が好ましく、該白金合金には白金と合金化される金属（以下、合金化金属という）と白金との金属間化合物が含有されていてもよい。

【0016】本発明において、電極触媒の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。白金の塩（例えば塩化第二白金酸）を水又は水／アルコール混合溶媒に溶解した溶液に、カーボン担体を分散させる。白金合金を電極触媒とするときは、この液にさらに合金化金属を

含む化合物を溶解又は分散させる。ここで合金化金属を含む化合物としては、当該金属の塩化物、臭化物等のハロゲン化物、メトキシド、エトキシド等のアルコキシド、酸化物、硝酸塩、硫化物等を用いることが好ましい。

【0017】次にこの液を加熱攪拌し、上記の白金の塩及び合金化金属を含む化合物又はその反応生成物をカーボン担体上に析出させる。必要に応じて溶液中のpHをアルカリ側に調節し、白金及び必要に応じて添加された合金化金属を例えば水酸化物としてカーボン担体上に析出させてもよい。さらにろ過、洗浄、乾燥を適宜行う。そして、水素ガス等により還元処理を施した後、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で、熱処理することにより電極触媒が得られる。

【0018】電極触媒として白金合金を使用する場合、その組成は合金化金属の種類にもよるが、白金が30～90原子%、合金化金属が10～70原子%であることが好ましい。また、合金化させるための上記熱処理の条件としては、カーボン担体上に析出した白金化合物及び合金化金属の化合物の粒子径と分散状態にもよるが、不活性ガス雰囲気中で600～900℃にて熱処理されることが好ましい。

【0019】本発明において電極触媒を構成する白金又は白金合金の粒子径は、高活性なガス拡散電極を得るためには1～20 nmであることが好ましく、特に2～5 nmであることが好ましい。

【0020】また、固体高分子型燃料電池では、高電流密度での作動、高いガス拡散性が要求されるため、ガス拡散電極の厚さは薄い方が好ましく、またガス拡散電極には十分な量の電極触媒が含まれていることが必要である。したがって、電極触媒はカーボン担体に対して10～50重量%、特に20～40重量%担持されていることが好ましい。

【0021】ガス拡散電極には、電極触媒とイオン交換樹脂とが含まれることが好ましい。電極触媒はイオン交換樹脂に被覆されていることが好ましい。イオン交換樹脂が含まれることによりガス拡散電極はより活性化される。

【0022】電解質となるイオン交換膜を構成するイオン交換樹脂及び上記ガス拡散電極に含まれるイオン交換樹脂としては、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体が好ましい。特に、CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>に基づく重合単位とCF<sub>2</sub>=CF-(OCF<sub>2</sub>CFX)<sub>n</sub>-O<sub>p</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>Hに基づく重合単位（式中、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは1～12の整数であり、pは0又は1である。）とを含む共重合体からなるイオン交換樹脂が好ましい。なお本明細書においてパーフルオロカーボン重合体とは、炭素原子とフッ素原子のみからなる重合体だけではなく、水素原子が全てフッ素原子と置換され

ていれば酸素原子等を含有するものも含むものとする。

【0023】本発明の固体高分子型燃料電池では、イオン交換膜の両面にガス拡散電極が配置される。そしてイオン交換膜とガス拡散電極は接合されていることが好ましい。ガス拡散電極とイオン交換膜との接合体（以下、電極・膜接合体という）を製造する方法としては、イオン交換膜上にガス拡散電極を直接形成する方法、カーボンペーパー等の基材上にガス拡散電極を形成しこれをイオン交換膜と接合する方法、平板上にガス拡散電極を形成しこれをイオン交換膜に転写する方法等の種々の方法が採用できる。

【0024】ガス拡散電極の形成方法としては、電極触媒、イオン交換樹脂、撥水剤、又は必要に応じて造孔剤、増粘剤、希釈溶媒等を含む液を、イオン交換膜又はカーボンペーパー等の導電性多孔体上に噴霧、塗布、濾過等により形成させる既知の方法が好ましい。ガス拡散電極をイオン交換膜とは別個にカーボンペーパー等の導電性多孔体上に形成した場合は、ガス拡散電極とイオン交換膜とは、ホットプレス法、接着法（特開平7-220741号公報参照）等により接合することが好ましい。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明の具体的な態様を実施例（例1、3、5）及び比較例（例2、4、6）により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0026】〔例1〕比表面積 $1270\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中で $2100^\circ\text{C}$ にて5時間加熱し黒鉛化処理されたカーボンを得た。このカーボンを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.344\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $3.5\text{ nm}$ であった。また、比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0027】このカーボンをイオン交換水中に分散させ、塩化第二白金酸水溶液とホルマリンを加えて $-10^\circ\text{C}$ に冷却して攪拌した。これに $40\%$ 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し1時間還流した後、ろ過洗浄し、カーボンに対して白金が $30$ 重量%担持された電極触媒を作製した。この電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金の粒子径は約 $2.5\text{ nm}$ であった。

【0028】〔例2（比較例）〕カーボンブラックを加熱せずにそのまま使用した以外は例1と同様にして電極触媒を得た。なお、このカーボンブラックを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.358\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $1.1\text{ nm}$ であった。また、電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金の粒子径は約 $2.5\text{ nm}$ であった。

【0029】〔例3〕比表面積 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中で $2300^\circ\text{C}$ にて5時間加熱し黒鉛化処理されたカーボンを得た。このカーボンを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.341\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $4.3\text{ nm}$ であった。

また、比表面積は $280\text{ m}^2/\text{g}$ であった。このカーボンをを用いた以外は、例1と同様にして電極触媒を得た。電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金の粒子径は約 $3.5\text{ nm}$ であった。

【0030】〔例4（比較例）〕カーボンブラックを加熱せずにそのまま使用した以外は例3と同様にして電極触媒を得た。なお、このカーボンブラックを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.360\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $1.2\text{ nm}$ であった。また、電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金の粒子径は約 $3.5\text{ nm}$ であった。

【0031】〔例5〕比表面積 $250\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックをアルゴンガス雰囲気中で $2000^\circ\text{C}$ にて3時間加熱し黒鉛化処理されたカーボンを得た。このカーボンを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.346\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $4.1\text{ nm}$ であった。また、比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0032】このカーボンをイオン交換水中に分散させ、塩化第二白金酸水溶液とホルマリンを加えて $-10^\circ\text{C}$ に冷却して攪拌した。これに $40\%$ 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し1時間還流した後、ろ過洗浄し、カーボンに白金が担持された触媒を得た。次に、この触媒をイオン交換水中に分散させ、攪拌しながら希 $\text{NH}_4\text{OH}$ で $\text{pH}$ を8に調整した。これに硝酸クロムを添加して約2時間攪拌した後、ろ過し、減圧下 $140^\circ\text{C}$ で乾燥させた。次いで、 $3\%$ の水素を含有したアルゴンガス雰囲気中で $700^\circ\text{C}$ にて3時間熱処理を行い、カーボンに白金-クロム合金が $30$ 重量%担持された電極触媒を作製した。なお、白金-クロム合金中の白金とクロムは原子比で $4:1$ であった。この電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金-クロム合金の粒子径は約 $4.5\text{ nm}$ であった。

【0033】〔例6（比較例）〕カーボンブラックを加熱せずにそのまま使用した以外は例5と同様にして電極触媒を得た。なお、このカーボンブラックを粉末X線回折により測定したところ、 $d_{002}$ は $0.357\text{ nm}$ 、 $L_c(002)$ は $1.8\text{ nm}$ であった。また、電極触媒を粉末X線回折で測定したところ、白金-クロム合金触媒の粒子径は約 $4.0\text{ nm}$ であった。

【0034】〔評価〕例1～6で製造した触媒 $80$ 重量部に、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とを含む共重合体からなるイオン交換樹脂（イオン交換容量は $1.1$ ミリ当量/グラム乾燥樹脂） $20$ 重量部を含有するエタノール液を含浸させ、乾燥することにより触媒をイオン交換樹脂で被覆した粉末を得た。この粉末と粉末状のポリテトラフルオロエチレンとを $8:2$ の重量比で混合し、この混合物を白金量が $0.8\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるようにシート状に成形してガス拡散電極とした。

【0035】次に、固体高分子電解質として厚さ50 $\mu$ mのスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜（商品名：フレミオン、旭硝子社製）を、上記ガス拡散電極2枚の間に挟み、ホットプレスして膜・電極接合体を作製した。

【0036】得られた膜・電極接合体を測定用セルに組\*

\*み込み、燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして空気を  
用い、3atm、セル温度70℃において0.65Vの  
定電圧で連続運転試験を実施した。初期、1000時間  
後及び4000時間後の出力電流密度を表1に示す。

【0037】

【表1】

	d <sub>oc2</sub> (nm)	L <sub>c<sub>oc2</sub></sub> (nm)	出力電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )		
			初期	1000 時間後	4000 時間後
例1	0.344	3.5	0.55	0.54	0.53
例2	0.358	1.1	0.51	0.47	0.39
例3	0.341	4.3	0.58	0.57	0.57
例4	0.360	1.2	0.51	0.48	0.40
例5	0.346	4.1	0.60	0.59	0.57
例6	0.357	1.8	0.54	0.51	0.45

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、黒鉛化度の高いカーボンに白金又は白金合金を担持した電極触媒を使用するこ

とにより、優れた撥水性、耐食性を有するガス拡散電極  
が得られ、固体高分子型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 EE02 EE03  
EE07 EE08 EE10 EE18 HH02  
HH03 HH05 HH08  
5H026 AA06 CX05 EE02 EE05 EE08  
EE19 HH02 HH03 HH05